

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-061893

(43)Date of publication of application : 07.03.1995

(51)Int.Cl.

C30B 15/20

C30B 29/06

C30B 30/04

// H01L 21/208

(21)Application number : 05-211268

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 26.08.1993

(72)Inventor : RI KIYOUU

KAKIMOTO KOICHI

HIBIYA TAKETOSHI

## (54) SINGLE CRYSTAL GROWING METHOD

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject method intended to make the oxygen concentration uniform throughout the single crystal in Si single crystal growing method by Czochralski process.

CONSTITUTION: In growing a Si single crystal by Czochralski process, magnet number M is set at 0.7-3.0 to make the oxygen concentration distribution uniform in the single crystal both in its growing and radial directions. The magnet number M is expressed by:  $M = (h\sigma B_0) / (\rho V_0)$  (h is height of melt;  $\sigma$  is electrical conductance;  $B_0$  is magnetic flux density in magnetic field to be applied;  $\rho$  is density of melt;  $V_0$  is convection velocity when magnetic field is not applied). On setting the M-value within the above range, the convection in the crystal melt can be controlled to a flow so as to be symmetrical relative to the revolving shaft of the crucible, the material transport in the crucible does not come to diffusion-controlled mode, nor develop vortexes. As a result, oxygen is uniformly introduced into the single crystal at <1% difference between its growing direction and the radial direction in the concentration range 1016cm<sup>-3</sup>-1018cm<sup>-3</sup>.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.03.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2827833

[Date of registration] 18.09.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-61893

(43) 公開日 平成7年(1995)3月7日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 15/20				
29/06	5 0 2 G	8216-4G		
30/04		8216-4G		
// H 0 1 L 21/208	P			

審査請求 有 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-211268

(22) 出願日 平成5年(1993)8月26日

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 李 京雨

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 柿本 浩一

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 日比谷 孟俊

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

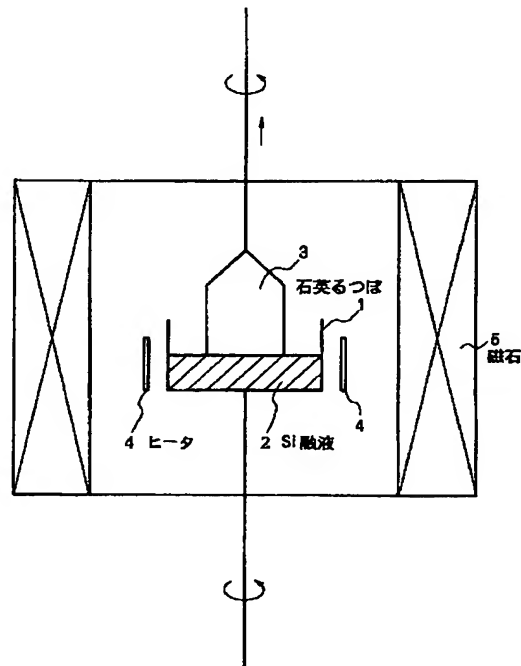
(74) 代理人 弁理士 京本 直樹 (外2名)

(54) 【発明の名称】 単結晶育成法

(57) 【要約】

【目的】 チョクラルスキー法による Si の単結晶育成において、結晶中の酸素濃度の分布を均一にする。

【構成】 チョクラルスキー法による Si の単結晶を育成する際、マグネット数 M を 0.7 ~ 3.0 に設定することにより、結晶中の酸素濃度分布を成長方向、半径方向ともに均一にする。マグネット数 M とは  $M = (h \sigma B) / (\rho V)$  であり、h は融液の高さ、 $\sigma$  は電気伝導度、B は印加される磁場における磁束密度、 $\rho$  は融液の密度、V は磁場を印加していないときの対流速度である。M を上記の範囲に設定すると、結晶融液内の対流はルツボの回転軸に関して対称となるような流れに制御でき、ルツボ内の物質輸送が拡散支配となることもなく、渦の発生もない。その結果結晶の成長方向と半径方向に 1% 以内で均一に酸素が取り込まれる。 $10^{15} \text{ cm}^{-3} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  の間の任意の濃度で可能である。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 磁場印加チョクラルスキー法による単結晶育成法において、無次元数マグネット数が0.7から3.0までの範囲で結晶育成を行うことを特徴とする単結晶育成法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、チョクラルスキー法を用いてSi化合物半導体の単結晶を育成する方法に関するものである。さらには、磁場印加下において育成する

【0002】

【従来の技術】超々高集積回路に用いるSi単結晶において、シリコン結晶中の酸素を酸化物として析出させ、その表面近傍に素子の歩留りを低下させる重金属不純物をゲッタさせる技術が利用されている。このためには、素子の歩留り向上のために結晶中に酸素を均一に分散させることが重要である。

【0003】従来は、シリコン結晶中の酸素濃度の制御のために、結晶育成時に一定の強度の磁場を、結晶の育成方向と平行に（垂直磁場）あるいは結晶の育成方向と垂直に（水平磁場）印加し、対流を抑制して結晶を育成することが行われていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来のように200mT（ミリテスラ）程度の大きな磁場を印加する場合、例えば垂直磁場印加の場合には、融液中の上下方向にセル構造を伴う対流が発生し、（ジャーナル オブ クリスタル グロウス（J. of Crystal Growth）vol. 70, 1984, p330-334）育成した結晶中の酸素濃度の分布が不均一となる欠点がある。

【0005】また、GaAs等の化合物半導体単結晶をLEC法やHB（水平ブリッジマン）法、三温度法で成長する際、インジウム（In）等の不純物を添加して転位密度を低減することが行われている（特開昭52-63065号公報）。これはIn原子とAs原子の結合エネルギーが、Ga原子とAs原子の結合エネルギーより大きいことを利用したものである。InPの場合は、Ga、As、Al、S等、GaAsはInの他にはS、P、B、Al、O、GapではN、Al等である。

【0006】このような不純物を添加する際その濃度がふらつくと、転位密度もふらつくので、均一な転位密度の化合物半導体基板を作製できなくなってしまう。

【0007】本発明の目的は、結晶中の酸素等の不純物の濃度が育成方向および半径方向で均一となる単結晶育成法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明による磁場印加単結晶育成方法において

2

は、磁場印加の方向が結晶の育成方向および使用するルツボの大きさつまり直径や高さに拘わらず、マグネット数が0.7から3.0までの範囲で結晶を育成することにある。

【0009】

【作用】本発明者らは、X線透視法によるシリコン融液対流の可視化観察実験、および3次元時間依存シミュレーションを行い、磁場印加下で結晶を育成するときのシリコン融液の対流のモードは、ジャーナル オブ エレクトロケミカル ソサイエティ（J. Electrochem. Soc. vol. 129 2（1982）427のK. M. Kimらの論文に記載されている）磁場の強さ自身、あるいはリキッドメタルハイドロダイナミックス（1989）（Liquid Metal Hydrodynamics p. 127~133; Kluwer Academic Publisherにおいてボジャレビクス（A. Bojarevics）らにハルトマン数というような無次元数ではなく、以下に示すマグネット数Mと呼ばれる無次元数を用いて整理すると、磁場による対流の抑制効果をルツボの高さによらず整理できることを明らかにした。

【0010】 $M = (h \sigma B_0) / (\rho V_0)$ 

ここで、hは融液の高さ、 $\sigma$ は融液の電気伝導度、 $B_0$ は印加される磁場における磁束密度、 $\rho$ は融液の密度、 $V_0$ は磁場を印加していない時の対流の速度である。マグネット数Mが大きいほど、磁場による対流抑制効果は大きくなる。

【0011】この結果、結晶を育成する際に印加する磁場の大きさをマグネット数によって制御し、マグネット数が0.7から3.0の範囲で結晶を育成すると、結晶融液内の対流は完全には抑制されず、ルツボの回転軸に関して対称となるような流れに制御できることが明らかとなった。すなわち、ルツボ内の物質輸送は、磁場の対流抑制効果による拡散支配となることもなく、また、渦の発生も伴うこともない、「制御された対流」となることが明らかとなった。そして、この結果、結晶の成長方向およびその垂直方向に均一に酸素が取り込まれる。この方法により、シリコン結晶中が結晶の成長方向および半径方向で均一となるSi単結晶を得ることができる。

【0012】このような対流支配の軸対流においては、融液内の酸素濃度は拡散支配の時よりも均一となり、かつ流速を磁場強度により制御することにより融液表面から蒸散する酸素量を制御することにより、この結果、結晶中に $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ から $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ までの任意の範囲において、酸素の濃度を結晶中において均一に分布させることが可能となる。

【0013】また半導体は融液になると電気伝導度や粘性がどの材料でも近い値になるので、マグネット数がSiで0.7~3.0という範囲であれば、Geや化合物半導体でもその範囲であろうと推測できる。

3

4

【0014】なおマグネット数は0.7～3.0の範囲であれば、一回の成長の中で変動してもよい。

【0015】

【実施例】以下に本発明の内容を実施例によって説明する。図1は本発明で用いる結晶育成装置である。すなわ\*

\*ち、Si融液を保持する石英るつぼ1、Si融液2、Si単結晶3、ヒータ4、磁石5から構成されている。

【0016】

【表1】

	ルツボ径	融液高さ	流速	磁場強度	マグネット数	結晶中 酸素濃度	引上げ 軸方向 変動	半径 方向 変動
	cm	cm	cm・sec <sup>-1</sup>	mT		atoms・cm <sup>-3</sup>		
<b>実施例1</b>								
授業開始時	40	15	1.5	22.2	2.5	$1.3 \times 10^{17}$	0.5%	0.4%
授業途中		7.5	1.0	25.7	2.5	$1.2 \times 10^{17}$	0.5%	0.4%
授業終了時		3.0	0.7	23.9	2.5	$1.2 \times 10^{17}$	0.6%	0.5%
<b>実施例2</b>								
実施例2	40	10	1.0	22.2	2.5	$0.7 \times 10^{18}$	0.6%	0.8%
実施例3	36	13	1.0	32.8	0.7	$1.0 \times 10^{18}$	0.7%	0.7%
実施例4	15	5.0	1.3	39.4	3.0	$1.0 \times 10^{18}$	0.7%	0.9%
実施例5	7.5	3.0	0.8	36.4	2.5	$1.0 \times 10^{18}$	1.0%	1.0%
実施例6	30	10	1.0	16.7	1.25	$2.0 \times 10^{18}$	0.5%	0.3%

【0017】（実施例1）表1に示すように、直径が40cmのルツボに保持され、高さが15cmのシリコン融液とする配置において、ルツボを8rpm、また、結晶をルツボと反対方向に20rpmで回転したときのシリコン融液の平均流速は、結晶引上げ炉に装着したX線透視装置によるタングステン・トレーサ粒子の動きから1.5cm/secと測定された。この状態で、結晶の引上げ軸と平行に22.2mTの磁場を印加しながら結晶を育成した。引上げ作業開始時のマグネット数Mは、融液高さh=15cm、シリコン融液の電気伝導度 $\sigma = 1.3 \times 10^6 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ 、印加磁束密度B=22.2mT、シリコン融液の比重 $\rho = 2.56 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ より2.5であった。このシリコン単結晶の酸素濃度は、 $1.3 \times 10^{17} \text{atoms/cm}^3$ であり、結晶の引上げ方向での酸素濃度の変動は0.5%以内であり、半径方向での変動は0.4%以内であった。なお酸素濃度は成長終了後単結晶をスライスし、赤外分光光度計で測定した。

【0018】結晶育成が進行し融液の高さhが減少しても、系のマグネット数は常に2.5と一定となるように磁場強度を変化させた。例えば、融液の高さが7.5cmになった時には、シリコン融液の平均流速は1.0cm/secであったので印加磁束密度を25.7mTとした。この状態で育成されたシリコン結晶中の酸素濃度は $1.2 \times 10^{17} \text{atoms/cm}^3$ であり、結晶の引上げ軸方向での酸素濃度の変動は0.5%以内であり、径方向の変動は0.4%以内であった。

【0019】さらに結晶育成の作業が進行し融液の高さ

が減少するのに伴い、マグネット数を2.5と一定に保つために磁場強度を減少させた。例えば、融液の高さが3.0cmまで減少した段階では融液の平均速度は0.7cm/secとなっていたので、この時は33.9mTの磁束密度となるように磁場を印加した。この結果、この状態で育成された結晶の部分では酸素の含有量は $1.2 \times 10^{17} \text{atoms/cm}^3$ であり、その結晶引上げ方向の変動は、0.6%、また径方向での変動は0.5%であった。

【0020】（実施例2）表1に示すように、直径が40cmのルツボに保持され、高さが10cmのシリコン融液とする配置において、ルツボを6rpm、また結晶をルツボと同方向に16rpmで、回転したときのシリコン融液の平均流速は、結晶引上げ炉に装着したX線透視装置によるタングステン・トレーサ粒子の動きから1.0cm/secと測定された。この状態で、結晶の引上げ軸と平行に22.2mTの磁場を印加しながら結晶を育成した。この時のマグネット数Mは、2.5であった。シリコン単結晶の酸素濃度含有量は、 $0.7 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$ であり、結晶の引上げ方向での酸素濃度の変動は0.6%以内であり、半径方向での変動も0.8%以内であった。

【0021】（実施例3）表1に示すように、直径が36cmのルツボに保持され、高さが13cmのシリコン融液とする配置において、ルツボを10rpm、また結晶をルツボと同方向に25rpmで、回転したときのシリコン融液の平均流速は、結晶引上げ炉に装着したX線透視装置によるタングステン・トレーサ粒子の動きから

30

40

50

1. 0 cm/secと測定された。この状態で、結晶の  
 引上げ軸と垂直方向に32. 8 mTの磁場を印加しなが  
 ら結晶を育成した。この時のマグネット数Mは、0. 7  
 であった。シリコン単結晶の酸素濃度含有量は、 $1. 0 \times 10^{17}$  atom/cm<sup>3</sup>であり、結晶の引上げ方向  
 での酸素濃度の変動は0. 7%以内であり、半径方向で  
 の変動も0. 7%以内であった。

【0022】(実施例4)表1に示すように、直径が1  
 5 cmのルツボに保持され、高さが5. 0 cmのシリ  
 コン融液とする配置において、ルツボを1 rpm、また結  
 晶をルツボの回転とは反対方向に4 rpmで回転したと  
 きのシリコン融液の平均流速は、結晶引上げ炉に装着し  
 たX線透視装置によるタングステン・トレーサ粒子の動き  
 から1. 3 cm/secと測定された。この状態で、  
 結晶の引上げ軸と平行に39. 4 mTの磁場を印加しな  
 がら結晶を育成した。この時のマグネット数Mは3. 0  
 であった。このシリコン単結晶の酸素濃度含有量は、  
 $1. 0 \times 10^{17}$  atom/cm<sup>3</sup>であり、結晶の引上  
 げ方向での酸素濃度の変動は0. 7%以内であり、半径  
 方向での変動は0. 9%以内であった。

【0023】(実施例5)表1に示すように、直径が  
 7. 5 cmのルツボに保持され、高さが3. 0 cmのシ  
 リコン融液とする配置において、ルツボを2 rpm、ま  
 た結晶をルツボと反対方向に3 rpmで、回転したとき  
 のシリコン融液の平均流速は、結晶引上げ炉に装着した  
 X線透視装置によるタングステン・トレーサ粒子の動き  
 から0. 8 cm/secと測定された。この状態で、結  
 晶の引上げ軸と平行に36. 4 mTの磁場を印加しなが  
 ら結晶を育成した。この時のマグネット数Mは2. 5で  
 あった。このシリコン単結晶の酸素濃度含有量は、 $1. 0 \times 10^{17}$  atom/cm<sup>3</sup>であり、結晶の引上げ方  
 向での酸素濃度の変動は1. 0%以内であり、半径方向  
 での変動も1. 0%以内であった。

【0024】(実施例6)表1に示すように、直径が3  
 0 cmのルツボに保持され、高さが10. 0 cmのシリ  
 コン融液とする配置において、ルツボを6 rpm、また\*

\* 結晶をルツボと反対方向に16 rpmで、回転したとき  
 のシリコン融液の平均流速は、結晶引上げ炉に装着した  
 X線透視装置によるタングステン・トレーサ粒子の動き  
 から1. 0 cm/secと測定された。この状態で、結  
 晶の引上げ軸と垂直に15. 7 mTの磁場を印加しなが  
 ら結晶を育成した。この時のマグネット数Mは、1. 2  
 5であった。このシリコン単結晶の酸素濃度含有量は、  
 $1. 0 \times 10^{17}$  atom/cm<sup>3</sup>であり、結晶の引上  
 げ方向での酸素濃度の変動は1. 0%以内であり、半径  
 方向での変動も1. 0%以内であった。

【0025】(実施例7)直径が20 cmの坩堝の保持  
 され、高さ1 cmの酸化ほう素の下部に設置された高さ  
 5 cmのGaAs融液とする配置において、坩堝を3 r  
 pm、また結晶を坩堝と反対方向に6 rpmで回転した  
 時のGaAs融液の平均流速は、結晶引き上げ炉に装着  
 したX線透視装置によるタングステントレーサ粒子の動  
 きから1. 3 cm/secと測定された。この状態で、  
 結晶の引き上げ軸と平行に12. 6 mTの磁場を印加し  
 て育成した。この時のマグネット数Mは1. 23であっ  
 た。このGaAs単結晶中の不純物であるインジウム量  
 は $1. 0 \times 10^{19}$  atom/cm<sup>3</sup>であり、結晶の引  
 き上げ方向でのインジウム量の変動は1. 0%以内で  
 あり、半径方向の変動も1. 0%以内であった。

【0026】この実施例はIII-V族半導体のGaAs  
 sであるが、InP、InAs、GaSbでもよいし混  
 晶であるAlGaAsでもよいし、II-VI族半導体  
 のHgCdTe、2uTe、CdTe等でもよい。転位  
 低減のための不純物は前述のようにInPはGa、A  
 s、Al、S等、GaAsはInの他にS、P、B、A  
 l、O、GaPではN、Al等である。他の半導体につ  
 いても結合エネルギーが半導体を構成する原子同士の結合  
 エネルギーより大きいものを使えばよい。またこの種類以  
 上の不純物をドーブしてもよい。

【0027】

【表2】

	ルツボ径	融液高さ	流速	磁場強度	マグネット数	結晶中	引上げ	半径
						酸素濃度	軸方向	
	cm	cm	cm・sec <sup>-1</sup>	mT		atoms・cm <sup>-3</sup>	変動	変動
比較例1	40	15	1.5	24.8	3.1	$1.3 \times 10^{17}$	1.2	1.1
比較例2	38	13	1.0	9.57	0.8	$7.0 \times 10^{17}$	1.0	1.2
比較例3	40	12	2.0	168	7.5	$4.0 \times 10^{17}$	2.3	1.7
比較例4	7.5	3.0	1.0	189	8.0	$8.0 \times 10^{16}$	3.5	1.5

【0028】(比較例1)表2に示すように、直径が4  
 0 mのルツボに保持され、高さが15. 0 cmのシリ  
 コン融液とする配置において、ルツボを6 rpm、また結

晶をルツボと同方向に16 rpmで、回転したときのシ  
 リコン融液の平均流速は、結晶引上げ炉に装着したX線  
 透視装置によるタングステン・トレーサ粒子の動きから

1.5 cm/secと測定された。この状態で、結晶の引上げ軸と垂直に24.8 mTの磁場を印加しながら結晶を育成した。この時のマグネット数Mは、3.1であった。このシリコン単結晶の酸素濃度含有量は、 $1.3 \times 10^{17}$  atom/cm<sup>3</sup>であった。しかし、結晶育成の途中でシリコン融液中に渦構造が発生したため、結晶の引上げ方向での酸素濃度の変動は、1.2%、また、半径方向での変動も1.1%となった。この結果、酸素含有量の変動を1%以内とする目的を満足できなかった。

【0029】(比較例2)表2に示すように、直径が36 cmのルツボに保持され、高さが13.00 cmのシリコン融液とする配置において、ルツボを8 rpm、また結晶をルツボと反対方向に20 rpmで、回転したときのシリコン融液の平均流速は、結晶引上げ炉に装着したX線透視装置によるタングステン・トレーサ粒子の動きから1.0 cm/secと測定された。この状態で、結晶の引上げ軸と垂直に9.57 mTの磁場を印加しながら結晶を育成した。この時のマグネット数Mは、0.6であった。このシリコン単結晶の酸素濃度は、 $7.0 \times 10^{17}$  atoms/cm<sup>3</sup>であったが、融液中の流れが非対称な構造を示すことを磁場が十分に抑制できなかったため、結晶の引上げ方向での酸素濃度の変動は1.0%であったが、半径方向での変動は1.2%にも及び、酸素含有量の変動を1%以内とする目的を満足できなかった。

【0030】(比較例3)表2に示すように、半径が40 cmのルツボに保持され、高さが12.0のシリコン融液とする配置において、ルツボを5 rpm、また結晶をルツボと同方向に22 rpmで、回転したときのシリコン融液の平均流速は、結晶引上げ炉に装着したX線透視装置によるタングステン・トレーサ粒子の動きから2.0 cm/secと測定された。この状態で、結晶の引上げ軸と垂直に15.8 mTの磁場を印加しながら結晶を育成した。この時のマグネット数Mは、7.5であった。このシリコン単結晶の酸素濃度は、 $4.0 \times 10^{17}$  atoms/cm<sup>3</sup>であった。しかし、融液中に強

い磁場の大きさを反映した渦構造が発生したため、結晶の引上げ方向での酸素濃度の変動は2.3%にも及び、また半径方向での変動は1.7%にも及んだ。この結果、酸素含有量の変動を1%以内とする目的を満足できなかった。

【0031】(比較例4)表2に示すように、直径が7.5 cmのルツボに保持され、高さが3.0 cmのシリコン融液とする配置において、ルツボを12 rpm、また結晶をルツボと反対方向に20 rpmで、回転したときのシリコン融液の平均流速は、結晶引上げ炉に装着したX線透視装置によるタングステン・トレーサ粒子の動きから1.0 cm/secと測定された。この状態で、結晶の引上げ軸と垂直に19.9 mTの磁場を印加しながら結晶を育成した。この時のマグネット数Mは、6.0であった。このシリコン単結晶の酸素濃度は、 $6.0 \times 10^{18}$  atoms/cm<sup>3</sup>であった。しかし、融液中に強い磁場の大きさを反映した渦構造が発生したため、結晶の引上げ方向での酸素濃度の変動は3.5%にも及び、また半径方向での変動は1.5%にも及んだ。この結果、酸素の変動を1%以内とする目的を満足できなかった。

【0032】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、結晶中に $1.0 \times 10^{18}$  atoms/cm<sup>3</sup>から $2.0 \times 10^{18}$  atoms/cm<sup>3</sup>までの任意の範囲の酸素を、結晶の引上げ方向および径方向のいずれにも1%以内で均一に分布させることが可能となり、シリコン結晶育成の歩留りを大幅に向上できた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いる結晶育成装置の概念的断面図である。

【符号の説明】

- 1 石英るつぼ
- 2 Si融液
- 3 Si単結晶
- 4 ヒータ
- 5 磁石

【図1】

